

POLYFLUOROALKYL GROUP-CONTAINING POLYMERIZABLE COMPOUND AND ITS POLYMER

Publication number: JP2004026688
Publication date: 2004-01-29
Inventor: KAIDA YURIKO; YAMAMOTO HIROTSUGU
Applicant: ASAHI GLASS CO LTD
Classification:
- international: C07C233/15; C07C69/653; C08F20/24; C08F20/56;
C07C233/00; C07C69/00; C08F20/00; (IPC1-7):
C07C233/15; C07C69/653; C08F20/24; C08F20/56
- european:
Application number: JP20020182887 20020624
Priority number(s): JP20020182887 20020624

Report a data error here

Abstract of JP2004026688

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new polyfluoroalkyl group-containing polymerizable compound, and its polymer.

SOLUTION: The polyfluoroalkyl group-containing polymerizable compound is represented by the formula: $\text{CH}(\text{SB})_2=\text{CR}(\text{SP})_1(\text{CO})\text{X}(\text{CH}(\text{SB})_2)(\text{SB})_k(\text{O})(\text{SB})_h(\text{A})(\text{SB})_m(\text{Y})(\text{SB})_n(\text{B})\text{R}(\text{SP})_f$, wherein $\text{R}(\text{SP})_1$ is H or methyl; X is O, NH, or the like; Y is a divalent group such as a single bond; A, B are each a divalent cyclic hydrocarbon such as 1,4-phenylene; $\text{R}(\text{SP})_f$ is a 2 to 12C polyfluoroalkyl; (k) is an integer of 0 to 12; (h), (m) and (n) are each 0 or 1, and the polymer is produced by polymerizing the compound.
COPYRIGHT: (C)2004,JPO

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-26688

(P2004-26688A)

(43) 公開日 平成16年1月29日(2004.1.29)

(51) Int. Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

C07C 233/15

C07C 233/15

4H006

C07C 69/653

C07C 69/653

4J100

C08F 20/24

C08F 20/24

C08F 20/56

C08F 20/56

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-182887 (P2002-182887)
 (22) 出願日 平成14年6月24日 (2002. 6. 24)

(71) 出願人 000000044
 旭硝子株式会社
 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
 (72) 発明者 海田 由里子
 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番
 地 旭硝子株式会社内
 (72) 発明者 山本 博嗣
 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番
 地 旭硝子株式会社内
 Fターム(参考) 4H006 AA01 AB46 BJ50 BM10 BM71
 BP30 BV36 BV37 KA30 KE00
 4J100 AL08P AM21P BA02P BB18P BC43P
 BC44P

(54) 【発明の名称】 ポリフルオロアルキル基含有重合性化合物およびその重合体

(57) 【要約】

【課題】 新規なポリフルオロアルキル基含有重合性化合物およびその重合体の提供。

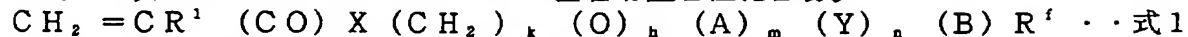
【解決手段】 $\text{CH}_2 = \text{CR}^1 (\text{CO}) \text{X} (\text{CH}_2)_k (\text{O})_h (\text{A})_m (\text{Y})_n (\text{B}) \text{R}^2$ で表されるポリフルオロアルキル基含有重合性化合物およびそれを重合した重合体（ただし、 R^1 は水素原子またはメチル基、 X は酸素原子、 $-\text{NH}-$ 等、 Y は単結合等の2価の基、 A 、 B は1, 4-フェニレン基等の2価の環状炭化水素基、 R^2 は炭素数2～12のポリフルオロアルキル基、 k は0～12の整数、 h 、 m 、 n は0または1。）。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

下式1で表されるポリフルオロアルキル基含有重合性化合物。



ただし、式1における記号は、以下の意味を示す。

R^f : 水素原子またはメチル基。

X : 酸素原子または $-\text{NQ}-$ (ただし、 Q は水素原子または炭素数1～8のアルキル基)。

Y : 単結合、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-(\text{CO})\text{O}-$ 、 $-\text{O}(\text{CO})-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ または $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 10

。

A 、 B : それぞれ独立して、2価の環状炭化水素基。

R^f : 炭素数2～12のポリフルオロアルキル基。

k : 0～12の整数。

h 、 m 、 n : それぞれ独立に、0または1。

【請求項2】

前記重合性化合物を重合して得られた重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規なポリフルオロアルキル基含有重合性化合物およびその重合体に関する。 20

【0002】

【従来の技術】

ポリフルオロアルキル基（以下、 R^f 基と記す。）が環状炭化水素基に直接結合した構造を有する重合性化合物としては、トリフルオロメチル基がベンゼン環に直接結合した構造を有する重合性化合物が知られているが、該化合物を重合して得られた重合体は、4-トリフルオロメチル基が配向しないため撥水撥油性が発現しない。また、 R^f 基を有する（メタ）アクリレート重合体は、撥水撥油剤として広く利用されているが、炭素数6以下の R^f 基では撥油性が十分に発現しない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

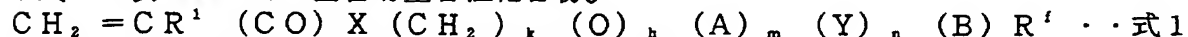
本発明は、炭素数2以上の R^f 基が環状炭化水素基に直接結合した構造を有する R^f 含有重合性化合物およびその重合体を提供することを目的とする。該化合物は、 R^f 基が環状炭化水素基に直接結合しているため、 R^f 基の配向を容易に制御できる。また、環状炭化水素基間の相互作用により、さらに容易に R^f 基の配向を制御できる。また、炭素数2以上の R^f 基が環状炭化水素基に直接結合することで、擬似メソゲンの効果が発現し、 R^f 基を高度に配向させることができる。そのため、炭素数の少ない R^f 基でも優れた撥水撥油性が発現し、液晶性も発現することを見出した。 30

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明は、下式1で表される R^f 基含有重合性化合物（以下、化合物1とも記す。）および該重合性化合物を重合して得られた重合体を提供する。 40

下式1で表される R^f 基含有重合性化合物。



ただし、式1における記号は、以下の意味を示す。

R^f : 水素原子またはメチル基。

X : 酸素原子または $-\text{NQ}-$ (ただし、 Q は水素原子または炭素数1～8のアルキル基)。

Y : 単結合、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-(\text{CO})\text{O}-$ 、 $-\text{O}(\text{CO})-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ または $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 50

。A、B：それぞれ独立して、2価の環状炭化水素基。

R^f ：炭素数2～12の R^f 基。

k：0～12の整数。

h、m、n：それぞれ独立に、0または1。

【0005】

【発明の実施の形態】

化合物1において、 R^f 基の炭素数としては、4～12が好ましく、特に4～8が好ましい。 R^f 基は、直鎖構造または分岐構造であるが、直鎖構造が好ましい。さらに、 R^f 基中の炭素-炭素結合間には、エーテル性の酸素原子またはチオエーテル性のイオウ原子が挿入されていてもよい。 R^f 基としては、ペルフルオロアルキル基またはエーテル性酸素原子を含むペルフルオロアルコキシ基が好ましい。特に化合物1を重合して得られた重合体の表面特性に優れることから、炭素数4～8のペルフルオロアルキル基が好ましい。

【0006】

R^f 基の具体例としては、 C_2F_5- 、 C_3F_7- 、 C_4F_9- 、 $C_5F_{11}-$ 、 $C_6F_{13}-$ 、 $C_7F_{15}-$ 、 $C_8F_{17}-$ 、 $C_9F_{19}-$ 、 $C_{10}F_{21}-$ 、 $C_{11}F_{23}-$ 、 $C_{12}F_{25}-$ 、 $H(CF_2)_t$ （ t は2～12の整数。）、 $C_8F_7OC_2F_5$ 等（なお、同一分子式を有する構造の異なる基である、構造異性の基を含む。）が好ましく挙げられる。

【0007】

化合物1におけるXのうち、Qとしては、水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、 n -ヘキシル基、 n -オクチル基等が好ましく挙げられる。Xとしては、化合物の重合性に優れることから酸素原子または-NH-が好ましい。化合物1においてYとしては、重合体の熱特性に優れることから単結合が好ましい。化合物1において、 R^1 としては、重合体を光重合で製造する場合は水素原子が好ましい。

【0008】

化合物1において、A、Bは2価の環状炭化水素基であり、芳香族炭化水素環、脂肪族炭化水素環、複素環を有する2価の基が好ましく、特に芳香族の炭化水素六員環からなる2価の基が好ましい。A、Bにおける水素原子は、メチル基、メトキシ基、トリフルオロメチル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子で置換されていてもよい。

【0009】

A、Bとしては、具体的には、トランス-1, 4-シクロヘキシレン基、1, 4-フェニレン基、ピリジン-2, 5-ジイル基、ピリミジン-2, 5-ジイル基、ピラジン-2, 5-ジイル基、ピリダジン-3, 6-ジイル基、トランス-1, 3-ジオキサソ-2, 5-ジイル基等が好ましく挙げられる。特に、重合性化合物の収率、選択率に優れることから、未置換の1, 4-フェニレン基が好ましい。

【0010】

化合物1としては、kが0であり、かつ、hが0である化合物が好ましい。また、kが1～12の整数であり、かつ、hが1である化合物が好ましい。また、mが0である場合はnが0である化合物が好ましく、mが1である場合はnが1であり、かつ、Yが単結合である化合物が好ましい。

【0011】

化合物1としては、以下の化合物が好ましく挙げられる。ただし、本明細書において、Phは1, 4-フェニレン基、Chはトランス-1, 4-シクロヘキシレン基、Pyはピリミジン-2, 5-ジイル基を示す。

【0012】

$CH_2=CHCOONHPPhC_8F_{17}$ （化合物D）、 $CH_2=CHCOOPPhC_8F_{17}$ （化合物E）、 $CH_2=CHCOO(CH_2)_2OPPhC_8F_{17}$ （化合物F）、 $CH_2=CHCOO(CH_2)_4OPPhC_8F_{17}$ （化合物G）、 $CH_2=CHCOOPPhP$

hC_8F_{17} 、(化合物H)、 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2\text{OPhPhC}_8\text{F}_{17}$ 、(化合物J)、 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_4\text{OPhPhC}_8\text{F}_{17}$ 、(化合物K)、 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_6\text{OPhPhC}_8\text{F}_{17}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOPhPhC}_6\text{F}_{13}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2\text{PhPhC}_6\text{F}_{13}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_4\text{PhPhC}_6\text{F}_{13}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOPhPhC}_4\text{F}_9$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2\text{PhPhC}_6\text{F}_{13}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_4\text{PhPhC}_6\text{F}_{13}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOONHPhC}_4\text{F}_9$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOONHPhC}_6\text{F}_{13}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOPh-N=N-PhC}_8\text{F}_{17}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOPhCOOPhC}_8\text{F}_{17}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOChPhC}_8\text{F}_{17}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOPyPhC}_8\text{F}_{17}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOPhPyC}_8\text{F}_{17}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOPh-C}\equiv\text{C-PhC}_8\text{F}_{17}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOPhOCOPhC}_8\text{F}_{17}$ 、等。

【0013】

化合物1は、以下のようにして製造できる。ただし、下記化学式における記号は、化合物1におけるのと同様。

はじめに、環を有するヨウ素含有化合物 $[\text{HX}(\text{A})_m(\text{Y})_n(\text{B})\text{I}]$ と R^f 基含有ヨウ素化合物 $[\text{R}^f\text{I}]$ とを、ジメチルホルムアミド(以下、DMFと記す。)中で銅を触媒としてカップリングさせて中間体 $[\text{HX}(\text{A})_m(\text{Y})_n(\text{B})\text{R}^f]$ とする。該反応の温度は $100\sim 140^\circ\text{C}$ が好ましく、圧力は常圧が好ましい。また、該反応は、窒素雰囲気下で行うのが好ましい。

【0014】

次に、該中間体を用いて、以下の3つの方法により化合物1を得る。

1. 該中間体と $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CO})\text{Cl}$ とを、トリエチルアミン等の三級アミンの存在下に反応させて、 k が0であり、 h が0である場合の化合物1 $[\text{CH}_2=\text{CHCOX}(\text{A})_m(\text{Y})_n(\text{B})\text{R}^f]$ が製造できる。該反応の温度は $40\sim 80^\circ\text{C}$ が好ましく、圧力は常圧が好ましい。また、該反応は、窒素雰囲気下で行うのが好ましい。

【0015】

2. 該中間体と $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CO})\text{O}(\text{CH}_2)_k\text{OH}$ とを、テトラヒドロフラン(以下、THFと記す。)中でトリフェニルホスフィン、アゾジカルボン酸ジエチルを脱水剤として用いてカップリングさせて、 X が酸素原子であり、 k が1~8の整数であり、 h が1である場合の化合物1 $[\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CO})\text{O}(\text{CH}_2)_k\text{O}(\text{A})_m(\text{Y})_n\text{BR}^f]$ が製造できる。該反応の温度は室温が好ましく、圧力は常圧が好ましい。また、該反応は、窒素雰囲気下で行うのが好ましい。

【0016】

3. 該中間体と $\text{Z}(\text{CH}_2)_k\text{OH}$ (Z はハロゲン原子を示す。)とを、ドライアセトン中で炭酸カルシウム等の塩基存在下に反応させて $\text{HO}(\text{CH}_2)_k(\text{O})(\text{A})_m(\text{Y})_n(\text{B})\text{R}^f$ とした後、該化合物と $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CO})\text{Cl}$ と反応させて、 X が酸素原子であり、 k が1~8の整数であり、 h が1である場合の化合物1 $[\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CO})\text{O}(\text{CH}_2)_k(\text{O})(\text{A})_m(\text{Y})_n(\text{B})\text{R}^f]$ が製造できる。前半の反応は、アセトン還流下で行うのが好ましく、圧力は常圧が好ましい。また、該反応は、窒素雰囲気下で行うのが好ましい。後半の反応の温度は、 60°C が好ましく、圧力は常圧が好ましい。また、該反応は、窒素雰囲気下で行うのが好ましい。

【0017】

本発明の重合体は、化合物1を重合して得られた重合体であり、化合物1以外の種々の単量体(以下、共重合性モノマと記す。)との共重合体でもよい。該共重合性モノマとしては、特に限定されないが、(メタ)アクリレート類、ハロゲン化ビニル類、オレフィン類、(メタ)アクリロニトリル類、(メタ)アクリルアミド類、不飽和カルボン酸エステル等が好ましく使用できる。

【0018】

該共重合性モノマとしては、以下の化合物が挙げられる。

N-メチロール(メタ)アクリルアミド、グリシジル(メタ)アクリレート、ジアセトン

20

30

40

50

(メタ) アクリルアミド、ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリルアミド、スチレン、ベンジル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル等。

【0019】

本発明の重合体を得る方法としては、乳化重合、けん濁重合、溶液重合、塊状重合等の任意の重合方法を採用できる。該重合反応においては、重合開始源を用いるのが好ましい。該重合開始源としては特に限定されないが、有機過酸化物、アゾ化合物、過硫酸塩、ベンゾイン等の重合開始剤または γ 線等の電離性放射線が好ましく採用できる。

【0020】

10

【実施例】

本発明について実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。なお、得られた化合物についての $^1\text{H-NMR}$ または $^{13}\text{C-NMR}$ の測定は、AL300 (日本電子社製) を用いて行った。また、重合体の分子量の測定は、HLC8020 (東ソー社製、標準サンプル：ポリスチレン) を用いて行った。

【0021】

【合成例1】

攪拌装置および還流管を備えた1Lのガラス製反応容器に、 NH_2PhI (4-ヨードアニリン) の25.29g (0.12モル)、 $\text{C}_8\text{F}_7\text{I}$ の63.22g (0.12モル)、銅粉末の23.5g (0.37モル) およびDMFの500mLを入れて、反応容器の内部を窒素置換した後、120℃にて12時間反応を行った。

【0022】

反応後、冷却して、ろ過により銅粉末を除去し、クロロホルムを用いて生成物を抽出した。得られたクロロホルム溶液を濃縮した後、減圧蒸留により $\text{C}_8\text{F}_7\text{PhNH}_2$ (4-ヘプタデカフルオロオクチルアニリン、以下、化合物Aと記す。) の80.35gを得た。化合物Aの収率は91%であった。化合物Aについての測定結果を以下に示す。

【0023】

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) δ = 4.01 (2H, b, NH_2), 6.41 (2H, d, Ar), 6.81 (2H, d, Ar)、
 $^{13}\text{C-NMR}$ (75MHz, CDCl_3) δ = 101.9, 106.1~106.2, 106.5, 110.8, 120.7, 122.2, 115.0, 114.9, 129.1, 143.9。

30

【0024】

【合成例2】

NH_2PhI の代わりに、 HOPhI (4-ヨードフェノール) の25.40g (0.12モル) を用いた以外は、合成例1と同様にして、 $\text{C}_8\text{F}_7\text{PhOH}$ (4-ヘプタデカフルオロオクチルフェノール、以下、化合物Bと記す。) の74.35gを得た。化合物Bの収率は84%であった。化合物Bについての測定結果を以下に示す。

【0025】

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) δ = 4.01 (1H, s, OH), 6.68 (2H, d, Ar), 6.95 (2H, d, Ar)、
 $^{13}\text{C-NMR}$ (75MHz, CDCl_3) δ = 101.9, 106.1~106.2, 106.5, 110.8, 120.7, 122.2, 115.0, 129.7, 132.1, 154.5。

40

【0026】

【合成例3】

NH_2PhI の代わりに、 HOPhPhI (4-ヒドロキシ-4'-ヨードビフェニル) の34.22g (0.12モル) を用いた以外は、合成例1と同様にして、 $\text{C}_8\text{F}_7\text{PhPhOH}$ (4-ヒドロキシ-4'-ヘプタデカフルオロオクチルビフェニル、以下、化合物Cと記す。) の82.82gを得た。反応の収率は86%であった。化合物Cの精製は

50

再結晶により行った。化合物Cについての測定結果を以下に示す。

【0027】

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) δ = 5.01 (1H, s, OH), 6.79 (2H, d, Ar), 7.18 (2H, d, Ar), 7.31 (2H, d, Ar), 7.43 (2H, d, Ar)、

$^{13}\text{C-NMR}$ (75MHz, CDCl_3) δ = 101.9, 106.1~106.2, 106.5, 110.8, 120.7, 122.2, 115.0, 116.2, 123.8, 127.2, 128.8, 129.1, 138.1, 156.2。

【0028】

【例1】

10

攪拌装置および還流管を装備した500mLのガラス製反応容器に、化合物Aの20g (0.04モル)、アクリル酸クロリドの3.0g (0.042モル)、トリエチルアミンの4.2g (0.042モル) およびDMFの300mLを入れて、反応容器の内部を窒素置換した後、50℃にて4時間反応を行った。

【0029】

クロロホルムを用いて生成物を抽出した後、DMFを留去して、再結晶により前記化合物Dの20.7gを得た。化合物Dの収率は96%であった。化合物Dについての測定結果を以下に示す。

【0030】

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) δ = 5.71 (1H, d, $\text{CH}_2=\text{CH-}$), 6.17 (1H, m, $\text{CH}_2=\text{CH-}$), 6.48 (1H, d, $\text{CH}_2=\text{CH-}$), 7.10 (2H, d, Ar), 7.59 (2H, d, Ar), 8.00 (1H, b, NH)

20

$^{13}\text{C-NMR}$ (75MHz, CDCl_3) δ = 101.9, 106.1~106.2, 106.5, 135.0, 122.2, 115.0, 120.2, 128.5, 129.1, 130.8, 135.0, 135.4, 163.8。

【0031】

【例2】

化合物Aの代わりに、化合物Bの20g (0.04モル) を用いた以外は、例1と同様にして前記化合物Eの21.1gを得た。化合物Eの収率は98%であった。化合物Eについての測定結果を以下に示す。

30

【0032】

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) δ = 5.71 (1H, d, $\text{CH}_2=\text{CH-}$), 6.03 (1H, m, $\text{CH}_2=\text{CH-}$), 6.26 (1H, d, $\text{CH}_2=\text{CH-}$), 7.02 (2H, d, Ar), 7.09 (2H, d, Ar)、 $^{13}\text{C-NMR}$ (75MHz, CDCl_3) δ = 101.9, 106.1~106.2, 106.5, 135.0, 122.2, 115.0, 121.2, 128.7, 127.91, 133.1, 136.2, 150.3, 162.0。

【0033】

【例3】

40

攪拌装置および還流管を装備した500mLのガラス製反応容器に、化合物Bの20g (0.04モル)、2-ヒドロキシエチルアクリレート7.0g (0.06モル)、トリフェニルホスフィンの15.35g (0.06モル)、ジエチルアゾジカルボキシレート25.49g (0.06モル) およびTHFの300mLを入れて、反応容器の内部を窒素置換した後、室温にて12時間反応を行った。

【0034】

クロロホルムを用いて生成物を抽出した後、THFを留去し、カラムクロマトグラフィーにより精製して、前記化合物Fの21.2gを得た。化合物Fの収率は78.5%であった。化合物Fについての測定結果を以下に示す。

【0035】

50

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) δ = 4.22 (2H, t, $-\text{CH}_2-$), 4.52 (2H, t, $-\text{CH}_2-$), 5.80 (1H, d, $\text{CH}_2=\text{CH}-$), 6.05 (1H, m, $\text{CH}_2=\text{CH}-$), 6.43 (1H, d, $\text{CH}_2=\text{CH}-$), 6.72 (2H, d, Ar), 7.01 (2H, d, Ar),

$^{13}\text{C-NMR}$ (75MHz, CDCl_3) δ = 67.2, 72.0, 101.9, 106.1~106.2, 106.5, 135.0, 122.2, 115.0, 114.0, 128.6, 128.9, 130.3, 131.1, 156.0, 165.0.

【0036】

【例4】

2-ヒドロキシエチルアクリレートの代わりに、4-ヒドロキシブチルアクリレートの8.4g (0.06モル)を用いた以外は、例3と同様にして前記化合物Gの20.2gを得た。化合物Gの収率は71.1%であった。化合物Gについての測定結果を以下に示す。

【0037】

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) δ = 1.57 (2H, m, $-\text{CH}_2-$), 1.71 (2H, m, $-\text{CH}_2-$), 3.94 (2H, t, $-\text{CH}_2-$), 4.15 (2H, t, $-\text{CH}_2-$), 5.80 (1H, d, $\text{CH}_2=\text{CH}-$), 6.05 (1H, m, $\text{CH}_2=\text{CH}-$), 6.43 (1H, d, $\text{CH}_2=\text{CH}-$), 6.72 (2H, d, Ar), 7.01 (2H, d, Ar),

$^{13}\text{C-NMR}$ (75MHz, CDCl_3) δ = 26.3, 26.8, 66.8, 72.0, 101.9, 106.1~106.2, 106.5, 135.0, 122.2, 115.0, 114.0, 128.6, 128.9, 130.3, 131.1, 156.0, 165.0.

【0038】

【例5】

化合物Bの代わりに、化合物Cの22.9g (0.04モル)を用いた以外は、例2と同様にして前記化合物Hの23.2gを得た。化合物Hの収率は95.1%であった。化合物Hについての測定結果を以下に示す。

【0039】

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) δ = 5.71 (1H, d, $\text{CH}_2=\text{CH}-$), 6.03 (1H, m, $\text{CH}_2=\text{CH}-$), 6.26 (1H, d, $\text{CH}_2=\text{CH}-$), 7.13 (2H, d, Ar), 7.18 (2H, d, Ar), 7.43 (2H, d, Ar), 7.45 (2H, d, Ar),

$^{13}\text{C-NMR}$ (75MHz, CDCl_3) δ = 26.3, 26.8, 66.8, 72.0, 101.9, 106.1~106.2, 106.5, 135.0, 122.2, 115.0, 114.0, 128.6, 128.9, 130.3, 131.1, 156.0, 165.0.

【0040】

【例6】

化合物Bの代わりに、化合物Cの22.9g (0.04モル)を用いた以外は、例3と同様にして前記化合物Jの20.4gを得た。化合物Jの収率は66.9%であった。化合物Jについての測定結果を以下に示す。

【0041】

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) δ = 4.22 (2H, t, $-\text{CH}_2-$), 4.57 (2H, t, $-\text{CH}_2-$), 5.80 (1H, d, $\text{CH}_2=\text{CH}-$), 6.05 (1H, m, $\text{CH}_2=\text{CH}-$), 6.43 (1H, d, $\text{CH}_2=\text{CH}-$), 6.83 (2H, d, Ar), 7.18 (2H, d, Ar), 7.37 (2H, d, Ar), 7.43 (2H, d, Ar),

$^{13}\text{C-NMR}$ (75MHz, CDCl_3) δ = 67.1, 72.0, 101.9, 106.1~106.2, 106.5, 135.0, 122.2, 115.0, 114.7,

127.2、128.0、128.6、128.8、130.3、133.8、157.7、165.0。

【0042】

【例7】

化合物Bの代わりに、化合物Cの22.9g(0.04モル)を用いた以外は、例4と同様にして前記化合物Kの21.4gを得た。化合物Kの収率は67.1%であった。化合物Kについての測定結果を以下に示す。

【0043】

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) δ =1.57 (2H, m, $-\text{CH}_2-$)、1.71 (2H, m, $-\text{CH}_2-$)、3.94 (2H, t, $-\text{CH}_2-$)、4.5 (2H, t, $-\text{CH}_2-$)、5.80 (1H, d, $\text{CH}_2=\text{CH}-$)、6.05 (1H, m, $\text{CH}_2=\text{CH}-$)、6.43 (1H, d, $\text{CH}_2=\text{CH}-$)、6.83 (2H, d, Ar)、7.18 (2H, d, Ar)、7.37 (2H, d, Ar)、7.43 (2H, d, Ar)、
 $^{13}\text{C-NMR}$ (75MHz, CDCl_3) δ =26.3、26.8、66.8、72.0、101.9、106.1~106.2、106.5、135.0、122.2、115.0、114.7、127.2、128.0、128.2、128.6、128.8、130.3、133.8、138.3、157.7、165.0。

【0044】

【例8】

攪拌装置および還流管を備えた500mLのガラス製反応装置に、化合物Dの20g、DMFの40gおよび重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルの0.2gを入れて、窒素雰囲気下で攪拌しながら、70℃にて10時間反応させた後、20℃に冷却して、化合物Dの重合体の4.6gを得た。該重合体の収率は23%であった。該重合体はTHFに不溶であった。

【0045】

【例9】

化合物Dの代わりに、化合物Eを用いた以外は、例8と同様にして化合物Eの重合体Eの20gを得た。重合体Eの収率は100%であった。重合体Eの分子量(以下、 M_n と記す。)は54000であった。

【0046】

【例10】

化合物Dの代わりに、化合物Fを用いた以外は、例8と同様にして化合物Fの重合体F($M_n=44000$)の20gを得た。重合体Fの収率は100%であった。

【0047】

【例11】

化合物Dの代わりに、化合物Gを用いた以外は、例8と同様にして化合物Gの重合体G($M_n=48000$)の20gを得た。重合体Gの収率は100%であった。

【0048】

【例12】

化合物Dの代わりに、化合物Hを用いた以外は、例8と同様にして化合物Hの重合体H($M_n=68000$)の19.7gを得た。重合体Hの収率は98.5%であった。

【0049】

【例13】

化合物Dの代わりに、化合物Jを用いた以外は、例8と同様にして化合物Jの重合体J($M_n=58000$)の20gを得た。該重合体の収率は100%であった。

【0050】

【例14】

化合物Dの代わりに、化合物Kを用いた以外は、例8と同様にして化合物Kの重合体K($M_n=58000$)の20gを得た。該重合体の収率は100%であった。

【0051】

【発明の効果】

本発明によれば、新規な R^1 基含有重合性化合物およびその重合体を得られる。本発明の重合性化合物は、化合物炭素数 2 以上の R^1 基と環状炭化水素基との組合せにより、 R^1 基の配向を容易に制御できる。また、環状炭化水素基環の相互作用により、さらに容易に R^1 基の配向を制御できる。さらに、擬似メソゲンの効果が発現し、 R^1 基を高度に配向させることができる。そのため、該重合性化合物は、 R^1 基の炭素数が少なくても撥水撥油性に優れ、液晶性にも優れる。また、該重合性化合物を重合した重合体も撥水撥油性に優れる。